

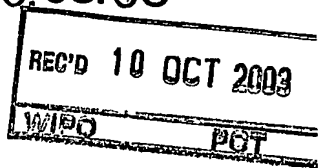
Rec'd PCT/PTO 11 FEB 2005

PCT/JP03/09983

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

06.08.03

10/524261



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 8 月 1 3 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 3 5 4 0 8
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 3 5 4 0 8]

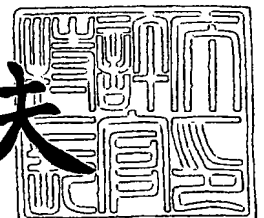
出 願 人 株式会社ブリヂストン
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 9 月 2 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P02-067

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09K 3/18

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3-1-1

 【氏名】 大野 信吾

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3-1-1

 【氏名】 小林 太一

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3-1-1

 【氏名】 杉村 孝之

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3-1-1

 【氏名】 吉川 雅人

【特許出願人】

 【識別番号】 000005278

 【氏名又は名称】 株式会社ブリヂストン

【代理人】

 【識別番号】 100100354

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 江藤 聡明

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 119438

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属酸化物半導体膜の形成方法、有機色素増感型金属酸化物半導体電極及びこの半導体電極を有する太陽電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表面に透明電極を有する基板上に、金属酸化物微粒子がバインダに分散されてなる塗布液を塗布し、乾燥して金属酸化物含有塗布層を形成し、次いで該金属酸化物含有塗布膜を紫外線照射処理してバインダを除去することにより表面積の大きな金属酸化物半導体膜を形成することを特徴とする金属酸化物半導体膜の形成方法。

【請求項 2】 紫外線照射処理に用いる紫外線の波長が、 $1 \sim 400 \text{ nm}$ の範囲にある請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 プラズマ処理が、オゾン、酸素、フッ素原子含有化合物及び塩素原子含有化合物から選択される少なくとも 1 種のガスの存在下に行われる請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】 金属酸化物半導体膜が、実質的に金属酸化物のみからなる膜である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】 金属酸化物が、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化ニオブ、酸化タンゲステン又は酸化インジウム、或いはこれらの金属酸化物に他の金属若しくは他の金属酸化物をドーピングしたものである請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】 金属酸化物が、酸化チタンである請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】 金属酸化物が、アナタース型酸化チタンである請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】 金属酸化物微粒子の一次粒径が、 $0.001 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲にある請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】 金属酸化物半導体膜が、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化ニオブ、酸化タンゲステン又は酸化インジウム、或いはこれらの金属酸化物に他の金属若しくは他の金属酸化物をドーピングしたものであ

る請求項 1～8 のいずれかに記載の方法。

【請求項 10】 金属酸化物半導体膜が、酸化チタンである請求項 1～9 のいずれかに記載の方法。

【請求項 11】 金属酸化物半導体膜が、アナタース型酸化チタンである請求項 1～10 のいずれかに記載の方法。

【請求項 12】 バインダが、有機ポリマーである請求項 1～11 のいずれかに記載の方法。

【請求項 13】 金属酸化物半導体膜の膜厚が、10 nm 以上である請求項 1～12 のいずれかに記載の方法。

【請求項 14】 請求項 1～13 のいずれかに記載の方法により得られた表面に透明電極を有する基板及びその透明電極上に形成された金属酸化物半導体膜と、その半導体膜表面に吸着した有機色素とを含む有機色素増感型金属酸化物半導体電極。

【請求項 15】 請求項 14 に記載の有機色素増感型金属酸化物半導体電極と、この電極に対向して設けられた対電極とからなり、さらに両電極間にレッドクス電解質が注入されてなる有機色素増感型太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機色素増感型太陽電池、これに有利に使用される有機色素増感型金属酸化物半導体電極、及びこの製造に有利に利用される金属酸化物半導体膜の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、省エネルギー、資源の有効利用や環境汚染の防止等の面から、太陽光を直接電気エネルギーに変換する太陽電池が注目され、開発が進められている。

【0003】

太陽電池は、光電変換材料として、結晶性シリコン、アモルファスシリコンを用いたものが主流である。しかしながら、このような結晶性シリコン等を形成す

るには多大なエネルギーを要し、従ってシリコンの利用は、太陽光を利用する省エネルギー電池である太陽電池の本来の目的とは相反するものとなっている。また多大なエネルギーを使用する結果として、光電変換材料としてシリコンを用いる太陽電池は高価なものとならざるを得ない。

【0004】

光電変換材料は、電極間の電気化学反応を利用して光エネルギーを電気エネルギーに変換する材料である。例えば、光電変換材料に光を照射すると、一方の電極側で電子が発生し、対電極に移動する。対電極に移動した電子は、電解質中をイオンとして移動して一方の電極にもどる。すなわち、光電変換材料は光エネルギーを電気エネルギーとして連続して取り出せる材料であり、このため太陽電池に利用される。

【0005】

光電変換材料として、シリコンを用いず、有機色素で増感された酸化物半導体を用いた太陽電池が知られている。Nature, 268 (1976), 402頁に、酸化亜鉛粉末を圧縮成形し、1300℃で1時間焼結して形成した焼結体ディスク表面に有機色素としてローズベンガルを吸着させた金属酸化物半導体電極を用いた太陽電池が提案されている。この太陽電池の電流／電圧曲線は、0.2Vの起電圧時の電流値は約25 μ A程度と非常に低く、その実用化は殆ど不可能と考えられるものであった。しかしながら、前記シリコンを用いる太陽電池とは異なり、使用される酸化物半導体及び有機色素はいずれも大量生産されており、且つ比較的安価なものであることから、材料の点からみると、この太陽電池は非常に有利であることは明らかである。

【0006】

光電変換材料として、前記のように有機色素で増感された酸化物半導体を用いた太陽電池としては、前記のもの以外に、たとえば、特開平1-220380号公報に記載の金属酸化物半導体の表面に、遷移金属錯体などの分光増感色素層を有するもの、また、特表平5-504023号に記載の、金属イオンでドーブした酸化チタン半導体層の表面に、遷移金属錯体などの分光増感色素層を有するものが知られている。

【0 0 0 7】

上記太陽電池は実用性のある電流／電圧曲線が得られない。電流／電圧曲線が実用性レベルに達した分光増感色素層を有する太陽電池として、特開平10-92477号公報に、酸化物半導体微粒子集合体の焼成物からなる酸化物半導体膜を用いた太陽電池が開示されている。このような半導体膜は、酸化物半導体微粉末のスラリーを透明電極上に塗布し、乾燥させ、その後500℃、1時間程度で焼成させることにより形成している。

【0 0 0 8】

【発明が解決しようとする課題】

上記特開平10-92477号公報の太陽電池では、いわゆるゾルゲル法により、酸化物半導体微粒子集合体の焼成物の酸化物半導体膜を形成している。このような形成方法は、塗布後、高温で長時間の加熱が必要なため、基材、透明電極にも耐熱性が要求される。通常の透明電極であるITO等では、このような耐熱性を有していないため、特に耐熱性に優れた透明電極であるフッ素ドープ酸化スズを用いる必要があるが、フッ素ドープ酸化スズは、導電性が劣り、太陽電池のような大面積を必要とする用途には不適當である。

【0 0 0 9】

従って、かかる点に鑑みなされた本発明の目的は、色素吸着性の向上した金属酸化物半導体膜を低温で簡易に得ることができる金属酸化物半導体膜の形成方法を提供することにある。

【0 0 1 0】

また本発明の目的は、上記方法により得られる光のエネルギー変換効率の高い有機色素増感型金属酸化物半導体電極及びこれを有する有機色素増感太陽電池を提供することにある。

【0 0 1 1】

【課題を解決するための手段】

本発明は、表面に透明電極を有する基板上に、金属酸化物がバインダに分散されて成る塗布液を塗布し、乾燥して金属酸化物含有塗布層を形成し、次いで該金属酸化物含有塗布膜を紫外線照射処理してバインダ（有機バインダ）を除去する

ことにより表面積の大きな金属酸化物半導体膜を形成することを特徴とする金属酸化物半導体膜の形成方法にある。

【0012】

上記方法において、紫外線照射処理を行う際、用いる紫外線の波長が、一般に1～400nm、好ましくは1～300nm、特に好ましくは1～200nmの範囲を用いて行われることが好ましい。これにより低温下でのバインダ除去が高速で行うことができる。また紫外線照射処理が、酸素、フッ素原子含有化合物（ CF_4 等）及び塩素原子含有化合物から選択される少なくとも1種のガスの存在下に行われることが好ましい。バインダの分解を促進する。得られる金属酸化物半導体膜が、実質的に金属酸化物のみからなる膜であることが好ましい。一般に、バインダを含む有機物は全て除去されるためである。金属酸化物が、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化ニオブ、酸化タングステン又は酸化インジウム、或いはこれらの金属酸化物に他の金属若しくは他の金属酸化物をドーピングしたものであることが好ましい。金属酸化物が、酸化チタン、特にアナタース型酸化チタンであることが好ましい（光のエネルギー変換効率の観点から）。金属酸化物微粒子の一次粒径（平均）が、0.001～5 μm の範囲にあることが好ましい（空隙率の大きい膜の形成が容易となる）。得られる半導体膜も同様の材料から成るのが一般的である。バインダは、一般に有機ポリマーである（プラズマ処理が容易となる）。金属酸化物半導体膜の膜厚が、10nm以上であることが好ましい（光のエネルギー変換効率の観点から）。

【0013】

また本発明は、上記の方法により得られた表面に透明電極を有する基板及びその透明電極上に形成された金属酸化物半導体膜と、その半導体膜表面に吸着した有機色素とを含む有機色素増感型金属酸化物半導体電極にもある。

【0014】

さらに本発明は、上記の有機色素増感型金属酸化物半導体電極と、この電極に対向して設けられた対電極とからなり、さらに両電極間にレドクス電解質が注入されてなる有機色素増感型太陽電池にもある。

【0015】

【発明の実施の形態】

以下図面を参照して、本発明の金属酸化物半導体膜の形成方法を説明する。

【0016】

図1に本発明の金属酸化物半導体膜形成方法を説明するための概略図を示す。基板11上に設けられた透明電極12上に、金属酸化物微粒子がバインダ（一般に有機バインダ）に分散されてなる塗布液を塗布し、乾燥して金属酸化物微粒子13とバインダ14から主として構成される塗布膜15を形成する。次いでこの塗布膜を紫外線照射してバインダ14を除去することにより表面積の大きな金属酸化物半導体膜16を形成する。

【0017】

塗布膜のバインダ14（ポリマー、界面活性剤等の有機物）は、紫外線の照射により、低分子物質（有機酸、二酸化炭素等）まで分解され、除去される。このように低分子物質まで分解するには、紫外線としては短波長の紫外線が好ましく、一般に1～400nm、好ましくは1～300nm、特に好ましくは1～200nmの範囲の光を用いて行われる。これにより低温下でのバインダ除去が高速で行うことができる。

【0018】

上記バインダ（有機物）の分解のメカニズムとしては、(1)バインダに紫外線が照射されると、バインダがその紫外線を吸収して、直接バインダを構成する分子の結合が切断される、(2)紫外線のエネルギーにより雰囲気ガスが分解されてラジカルが発生し、このラジカルによりバインダが分解される（この場合O、F、Cl等を含むガスが有効）、(3)金属酸化物半導体（TiO₂等）が紫外線を吸収して励起し、バインダを分解する（即ち、光触媒による酸化分解反応）を挙げることができる。

【0019】

例えば、上記(2)の例として、185nm等の短波長の光を照射すると、非常に酸化力の強いラジカル（例えば、OH・）が発生し、これによりバインダが分解される。この際、酸化力の強いラジカルを発生させるために、一般に酸素、フッ素原子含有化合物（CF₄等）及び塩素原子含有化合物等の反応ガスの存在下

に行われ、これらから発生したラジカルがバインダ等と反応し、分解する。このような反応は、比較的低温で行われるので、透明電極、基板等として、その材料が耐熱性に優れていないものでも用いることができる（例えば、基板としてプラスチック基板、電極としてITO等）。また光のエネルギー変換効率の観点から上記金属酸化物として酸化チタン、特にアナタース型酸化チタンを使用することが好ましい。

【0020】

また、使用されるバインダとしては、紫外線照射により分解されやすいものが好ましい。一般にカルボニル基、ヒドロペルオキシド基等を含むもの或いは発生しやすいものが好ましい。好ましいバインダの例は後述する。

【0021】

上記紫外線照射に使用される紫外線ランプとしては、一般に水銀灯が使用される。気体或いは蒸気中で、2つの電極間に電流を流すと種々の波長の光の放射が起こる。この放射光の強度と波長は、気体の種類、圧力、電流量、管の直径等に依存する。気体或いは蒸気として水銀を用いたのが、水銀灯であり、高圧、中圧、低圧が知られている。バインダを高速分解するためには、高圧水銀灯が適当である。短波長紫外線を発生させるには、低圧水銀灯、Xeエキシマランプが好ましい。紫外線照射は、例えば高圧水銀灯を用いた場合、一般に1秒～60分間、好ましくは15秒～30分、特に好ましくは10～20分塗布膜上に行われる。照射距離は一般に1～100cm、好ましくは1～20cm、特に好ましくは1～10cmである。

【0022】

基板11上に設けられた、金属酸化物微粒子13とバインダ14から主として構成される塗布膜15上に、紫外線ランプで紫外線が照射されるが、上述したように、これらの塗布膜とランプとの間に前記の反応性ガスを介在させて紫外線照射することが、バインダの分解を促進する上で好ましい。

【0023】

バインダ（ポリマー）の種類と、反応性ガス等の好ましい組み合わせとしては、バインダとしてポリエステル系樹脂、そしてオゾン、Cl₂、CF₄等の雰囲気

気で高圧水銀灯を用いて、バインダを分解させる方法を挙げることができる。

【0024】

上記のようにして本発明の金属酸化物半導体膜付き透明電極基板が得られる。

【0025】

上記金属酸化物半導体膜付き透明電極基板を用いた本発明の金属酸化物半導体電極及びこれを有する有機色素増感型太陽電池の実施の形態を、図面を参照しながら説明する。

【0026】

図2は本発明の有機色素増感太陽電池の実施形態の一例を示す断面図である。

【0027】

図2において、基板11、その上に透明電極12が設けられ、透明電極上の金属酸化物半導体膜13に分光増感色素を吸着させた色素吸着金属酸化物半導体膜23が形成され、その上方に透明電極と対向して対電極24が設置されており、そして側部が封止剤25により封止され、さらに金属酸化物半導体膜23と対電極24との間に電解質（溶液）26が封入されている。なお、本発明の金属酸化物半導体電極は、上記基板11、その上に透明電極12及び、透明電極上に分光増感色素を吸着させた金属酸化物半導体膜23から基本的に構成される。

【0028】

本発明の金属酸化物半導体電極及びこれを有する有機色素増感型太陽電池は、基板上の透明電極に設けられる金属酸化物半導体膜13、23は、図1及び図2から明らかなように、大小様々な球状粒子が接合した形状を有し、表面に大きな凹凸と、内部に多数の空隙を有するものである。すなわち、本発明の金属酸化物半導体膜は、上記のようにバインダを含む塗布膜を、紫外線照射処理によりバインダを除去しているので、除去された部分に無数の空洞が形成され、その空隙率は高い。その空隙率は30%以上、特に35%以上であることが好ましい、空隙率の上限も有機色素の吸着量が多くなるのであれば100%近くであっても良いが、膜としての形状を保持する観点から95%程度が好ましい。

【0029】

このように、本発明の金属酸化物半導体膜13は、表面の表面積が大きく、且

つ内部の空洞の表面積も大きく、このため有機色素が吸着する面積が大きい。さらには、このような構造（形状）のため、有機色素の表面及び内部への侵入が容易であり、短時間に色素吸着を完遂することができる。また、表面及び内部共に大きな表面積を有しているため、有機色素吸着量が増大しており、光のエネルギー変換効率が向上している。

【0030】

このような構造を有する金属酸化物半導体膜13は、上記のように、塗布、乾燥、紫外線照射処理により得られる。

【0031】

まず基板（好ましくはプラスチック基板）上に設けられた透明電極上に、金属酸化物微粒子がバインダに分散されてなる塗布液が塗布される。

【0032】

上記金属酸化物（金属酸化物半導体）としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化アンチモン、酸化ニオブ、酸化インジウム、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、硫化カドミウムなどの公知の半導体の一種または二種以上を用いることができる。特に、安定性、安全性の点から酸化チタンが好ましい。酸化チタンとしてはアナタース型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、無定形酸化チタン、メタチタン酸、オルソチタン酸などの各種の酸化チタンあるいは水酸化チタン、含水酸化チタンが含まれる。本発明ではアナタース型酸化チタンが好ましい。金属酸化物は微粒子状であり、その一次粒子径は0.001～5 μm 、さらに0.001～0.5 μm 、特に0.001～0.05 μm の範囲が好ましい。

【0033】

上記バインダとしては、微粒子を分散させるのに使用することができ、紫外線照射により分解されやすいものであれば良く、一般にポリマーが使用される。ポリマーの例としては、ポリアルキレングリコール（例、ポリエチレングリコール）、アクリル樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリアセタール、ポリブチラール、石油樹脂、ポリスチレン、繊維素系樹脂等を挙げることができる。

【0034】

アクリル樹脂としては、例えば、アルキルアクリレート（例、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート）及び／又はアルキルメタクリレート（例、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート）から得られる単独重合体又は共重合体を挙げることができる。またこれらのモノマーと、他の共重合可能なモノマーとの共重合体も挙げるができる。特に、光硬化時の反応性や硬化後の耐久性、透明性の点からポリメチルメタクリレート（PMMA）が好ましい。

【0035】

バインダとして界面活性剤を用いることもできる。例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等の非イオン界面活性剤、或いは陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤を挙げるができる。前記ポリマーと界面活性剤を組み合わせ使用することもできる。

【0036】

好ましいバインダとしては、ポリアルキレングリコール（例、ポリエチレングリコール）、ポリエステル、アクリル樹脂、ポリアセタール、ポリブチラール、石油樹脂、ポリスチレン、繊維素系樹脂を挙げるができる。

【0037】

基板にガラス板を用いる場合は、良好な密着性を得るためにテトラアルコキシシラン及び／又はトリアルコキシシランの縮合物を使用しても良い。

【0038】

金属酸化物半導体膜の膜厚は、 $0.01\mu\text{m}$ 以上が一般的であり、 $0.1\sim 100\mu\text{m}$ 、特に $1\sim 10\mu\text{m}$ が好ましい。

【0039】

上記基板11としては、透明な基板であればよく、一般にガラス板、通常珪酸塩ガラス、或いはプラスチック基板である。種々のプラスチック基板を、可視光線の透過性を確保できる限り使用することができる。基板の厚さは、 $0.1\sim 10\text{mm}$ が一般的であり、 $0.3\sim 5\text{mm}$ が好ましい。ガラス板は、化学的に、或いは熱的に強化させたものが好ましい。

【0040】

上記プラスチック基板の材料としては、ガラス転移温度が50℃以上の透明の有機樹脂が好ましく、このような支持体としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリシクロヘキシレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂、ナイロン46、変性ナイロン6T、ナイロンMXD6、ポリフタルアミド等のポリアミド系樹脂、ポリフェニレンスルフィド、ポリチオエーテルサルフォン等のケトン系樹脂、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン等のサルフォン系樹脂の他に、ポリエーテルニトリル、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、トリアセチルセルロース、ポリスチレン、ポリビニルクロライド等の有機樹脂を主成分とする透明樹脂基板を用いることができる。これら中で、ポリカーボネート、ポリメチルメタアクリレート、ポリビニルクロライド、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレートが透明性、複屈折の点で優れており、好適に用いることができる。

【0041】

上記透明電極12としては、 In_2O_3 や SnO_2 の導電性金属酸化物薄膜を形成したものや金属等の導電性材料からなる基板が用いられる。導電性金属酸化物の好ましい例としては、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO)、 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ (ATO)、 $\text{SnO}_2:\text{F}$ (FTO)、 $\text{ZnO}:\text{Al}$ (AZO)、 $\text{ZnO}:\text{F}$ 、 CdSnO_4 を挙げることができる。

【0042】

前記のようにして得られた基板上の酸化物半導体膜表面に、有機色素（分光増感色素）を単分子膜として吸着させる。

【0043】

分光増感色素は、可視光領域および／または赤外光領域に吸収を持つものであり、本発明では、種々の金属錯体や有機色素の一種または二種以上を用いることができる。分光増感色素の分子中にカルボキシル基、ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシル基、スルホン基、カルボキシアルキル基の官能基を有するものが半導体への吸着が早いとため、本発明では好ましい。また、分光増感の効果や耐久性に

優れているため、金属錯体が好ましい。金属錯体としては、銅フタロシアニン、チタニルフタロシアニンなどの金属フタロシアニン、クロロフィル、ヘミン、特開平1-220380号公報、特許出願公表平5-504023号公報に記載のルテニウム、オスミウム、鉄、亜鉛の錯体を用いることができる。有機色素としては、メタルフリーフタロシアニン、シアニン系色素、メロシアニン系色素、キサンテン系色素、トリフェニルメタン色素を用いることができる。シアニン系色素としては、具体的には、NK1194、NK3422（いずれも日本感光色素研究所（株）製）が挙げられる。メロシアニン系色素としては、具体的には、NK2426、NK2501（いずれも日本感光色素研究所（株）製）が挙げられる。キサンテン系色素としては、具体的には、ウラニン、エオシン、ローズベンガル、ローダミンB、ジブロムフルオレセインが挙げられる。トリフェニルメタン色素としては、具体的には、マラカイトグリーン、クリスタルバイオレットが挙げられる。

【0044】

有機色素（分光増感色素）を導電体膜に吸着させるこのためには、有機色素を有機溶媒に溶解させて形成した有機色素溶液中に、常温又は加熱下に酸化物半導体膜を基板とともに浸漬すればよい。前記の溶液の溶媒としては、使用する分光増感色素を溶解するものであればよく、例えば、水、アルコール、トルエン、ジメチルホルムアミドを用いることができる。

【0045】

このようにして、本発明の有機色素増感型金属酸化物半導体電極（光電変換材料用半導体）を得る。

【0046】

このようにして得られた基板上に、透明電極及び有機色素吸着金属酸化物半導体が形成された有機色素増感型金属酸化物半導体電極を用いて、太陽電池を作製する。すなわち、透明電極（透明性導電膜）をコートしたガラス板又はプラスチック基板の基板上に光電変換材料用金属酸化物半導体膜を形成して電極とし、次に、対電極として別の透明性導電膜をコートしたガラス板などの基板を封止剤により接合させ、これらの電極間に電解質を封入して太陽電池とすることができる。

【0047】

本発明の半導体膜に吸着した分光増感色素に太陽光を照射すると、分光増感色素は可視領域の光を吸収して励起する。この励起によって発生する電子は半導体に移動し、次いで、透明導電性ガラス電極を通して対電極に移動する。対電極に移動した電子は、電解質中の酸化還元系を還元する。一方、半導体に電子を移動させた分光増感色素は、酸化体の状態になっているが、この酸化体は電解質中の酸化還元系によって還元され、元の状態に戻る。このようにして、電子が流れ、本発明の光電変換材料用半導体を用いた太陽電池を構成することができる。

【0048】

上記電解質（レドックス電解質）としては、 I^-/I_3^- 系や、 Br^-/Br_3^- 系、キノン/ヒドロキノン系等が挙げられる。このようなレドックス電解質は、従来公知の方法によって得ることができ、例えば、 I^-/I_3^- 系の電解質は、ヨウ素のアンモニウム塩とヨウ素を混合することによって得ることができる。電解質は、液体電解質又はこれを高分子物質中に含有させた固体高分子電解質であることができる。液体電解質において、その溶媒としては、電気化学的に不活性なものが用いられ、例えば、アセトニトリル、炭酸プロピレン、エチレンカーボネート等が用いられる。対極としては、導電性を有するものであればよく、任意の導電性材料が用いられるが、 I_3^- イオン等の酸化型のレドックスイオンの還元反応を十分な速さで行わせる触媒能を持ったものの使用が好ましい。このようなものとしては、白金電極、導電材料表面に白金めっきや白金蒸着を施したもの、ロジウム金属、ルテニウム金属、酸化ルテニウム、カーボン等が挙げられる。

【0049】

本発明の太陽電池は、前記酸化物半導体電極、電解質及び対極をケース内に収納して封止するが、それら全体を樹脂封止しても良い。この場合、その酸化物半導体電極には光があたる構造とする。このような構造の電池は、その酸化物半導体電極に太陽光又は太陽光と同等な可視光をあてると、酸化物半導体電極とその対極との間に電位差が生じ、両極間に電流が流れるようになる。

【0050】

【実施例】

以下に実施例を示し、本発明についてさらに詳述する。

【0051】

[実施例1]

(1) 透明電極の作製

スパッタリング装置を用いて、透明電極膜を作製した。

【0052】

5×5 cmのポリカーボネート基板（厚さ：2 mm）上に、100 mmφのITO（インジウムスズ酸化物）のセラミックターゲットを用い、アルゴンガスを10 cc/分、酸素ガスを1.5 cc/分で供給しながら、装置内の圧力を5 ミリトール(mTorr)に設定し、供給電力500 Wの条件で5分間スパッタリングを行い、厚さ300 nmのITO膜を形成した。表面抵抗は10 Ω/□であった。

【0053】

(2) 金属酸化物半導体膜の作製

まず、アナタース型の二酸化チタン（一次粒径：30 nm）を、ポリエチレングリコールを20質量%で含む水とアセチルアセトン（容量比：20/1）中に分散させ、30質量%の二酸化チタン分散液を得た。

【0054】

上記分散液を、(1)で得られたポリカーボネート基板のITO膜上にバーコータを用いて塗布し、120℃で30分間乾燥させ、厚さ10 μmの二酸化チタン含有塗布膜を形成した。

【0055】

二酸化チタン含有塗布膜を有する基板を、高圧水銀灯を備えた紫外線照射装置内に塗布膜を上にして載置し、酸素ガスを5 cc/分、アルゴンガスを5 cc/分で供給した後、高圧水銀灯から塗布膜上に紫外線を照射し（照射距離2 cm、照射時間20分）、厚さ10 μmの二酸化チタン膜を形成した。

【0056】

得られた半導体膜の空隙率を測定した。

【0057】

空隙率の測定方法：

下記の重量をそれぞれ測定し、下記式より求めた（測定は J I S Z 8807 に準じて行った）：

w 1：水を充分に含ませた試料質量（g）

w 2：試料の絶乾質量（g）

w 3：試料の浮力（g）

空隙率 = $(w 1 - w 2) / w 3 \times 100$

上記測定により、上記半導体膜の空隙率は 38% であった。

【0058】

（3）分光増感色素の吸着

シスージ（チオシアナト）ービス（2，2′ービピリジルー4ージカルボキシレートー4′ーテトラブチルアンモニウムカルボキシレート）ルテニウム（II）で表される分光増感色素をエタノール液に溶解した。この分光増感色素の濃度は 3×10^{-4} モル／l であった。次に、このエタノールの液体に、膜状の酸化チタンを形成した前記の基板を入れ、室温で 18 時間浸漬して、本発明の金属酸化物半導体電極を得た。この試料の分光増感色素の吸着量は、酸化チタン膜の比表面積 1 cm^2 あたり $10 \mu \text{g}$ であった。

【0059】

（4）太陽電池の作製

前記の金属酸化物半導体電極を一方の電極として備え、対電極として、フッ素をドーピングした酸化スズをコートし、さらにその上に白金を担持した透明導電性ガラス板を用いた。2つの電極の間に電解質を入れ、この側面を樹脂で封入した後、リード線を取付けて、本発明の太陽電池を作製した。なお、電解質は、アセトニトリルの溶媒に、ヨウ化リチウム、1，2ージメチルー3ープロピルイミダゾリウムアイオダイド、ヨウ素及びtーブチルピリジンを、それぞれの濃度が 0.1 モル／l、0.3 モル／l、0.05 モル／l、0.5 モル／l となるように溶解したものを用いた。得られた太陽電池に、ソーラーシュミレーターで 100

W/m^2 の強度の光を照射したところ、 V_{oc} (開回路状態の電圧) は 0.58 V であり、 J_{sc} (回路を短絡したとき流れる電流の密度) は $1.30 mA/cm^2$ であり、 FF (曲線因子) は 0.53 であり、 η (変換効率) は 4.01 % であった。これは太陽電池として有用であることがわかった。

【0060】

[実施例 2]

金属酸化物半導体膜の作製 (2) を下記のように行った以外、実施例 1 と同様にして太陽電池を作製した。

【0061】

(2) 金属酸化物半導体膜の作製

実施例 1 において、二酸化チタン分散液として、50 質量%の濃度のものを用い、その中に基板をディッピングし、乾燥する工程を繰り返し行い、二酸化チタン含有塗布膜を形成した。

【0062】

その後は実施例 1 と同様に処理した。

【0063】

実施例 1 と同じ測定により得られた、上記半導体膜の空隙率は 38 % であった。

【0064】

得られた太陽電池に、ソーラーシュミレーターで $100 W/m^2$ の強度の光を照射したところ、 V_{oc} (開回路状態の電圧) は 0.59 V であり、 J_{sc} (回路を短絡したとき流れる電流の密度) は $1.31 mA/cm^2$ であり、 FF (曲線因子) は 0.53 であり、 η (変換効率) は 4.12 % であり、太陽電池として有用であることがわかった。

【0065】

【発明の効果】

以上から明らかなように、本発明の方法で形成された有機色素増感型金属酸化物半導体電極を有する太陽電池は、低温で簡易に得られる金属酸化物導電体膜を有し、且つ色素吸着量が大幅に増大した有機色素増感太陽電池であり、従って光

のエネルギー変換効率が高く、太陽電池としての十分な性能を備えたものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の金属酸化物半導体膜の形成方法の一例を示す断面図である

【図 2】

本発明の太陽電池の実施形態の一例を示す断面図である。

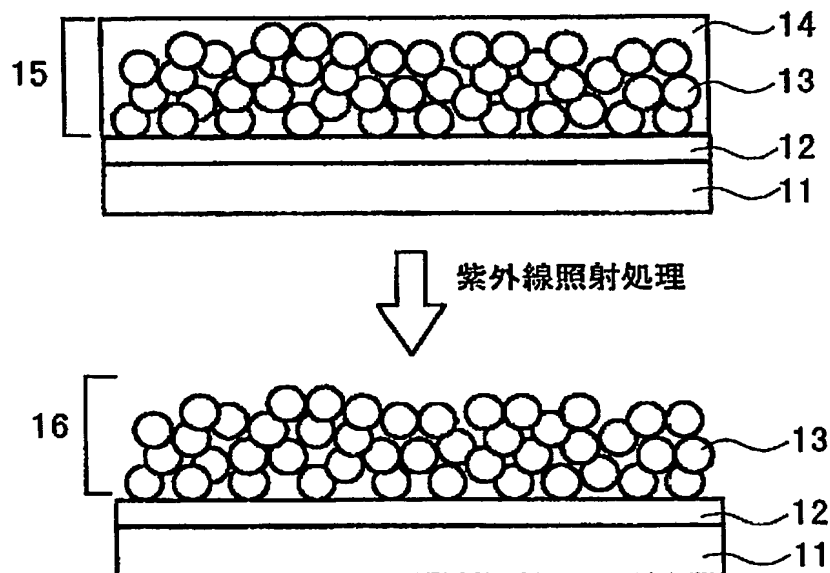
【符号の説明】

- 1 1 基板
- 1 2 透明電極
- 1 3 金属酸化物半導体膜
- 1 4 バインダ
- 2 3 分光増感色素を吸着させた金属酸化物半導体膜
- 2 4 対電極
- 2 5 封止剤
- 2 6 電解質

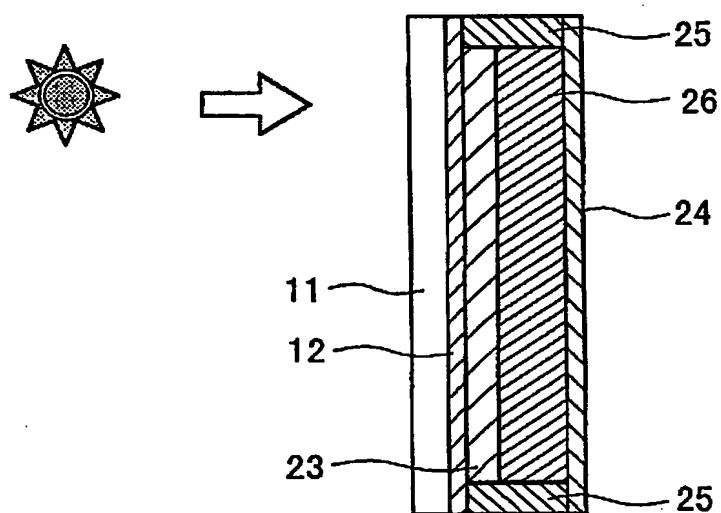
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 色素吸着性の向上した金属酸化物半導体膜を低温で簡易に得ることができる金属酸化物半導体膜の形成方法を提供することにある。
を提供すること。

【解決手段】 表面に透明電極を有する基板上に、金属酸化物微粒子がバインダに分散されてなる塗布液を塗布し、乾燥して金属酸化物含有塗布層を形成し、次いで該金属酸化物含有塗布膜を紫外線照射処理してバインダを除去することにより表面積の大きな金属酸化物半導体膜を形成することを特徴とする金属酸化物半導体膜の形成方法、有機色素増感型金属酸化物半導体電極、及びこれを有する太陽電池。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-235408
受付番号	50201203272
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年 8月14日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 8月13日
-------	-------------

次頁無

特願 2002-235408

出願人履歴情報

識別番号

[000005278]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区京橋1丁目10番1号

氏 名

株式会社ブリヂストン

Rec'd PCT/PTO 11 FEB 2005
10/524261

PCT/JP03/09983

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

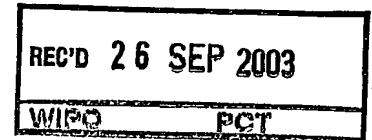
06.08.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 2 年 1 2 月 1 2 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 3 6 1 0 6 9
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 6 1 0 6 9]



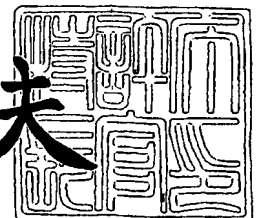
出 願 人
Applicant(s): 株式会社ブリヂストン

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 9 月 1 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P-10784

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内

【氏名】 吉川 雅人

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内

【氏名】 杉山 秀夫

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内

【氏名】 堀川 泰郎

【特許出願人】

【識別番号】 000005278

【氏名又は名称】 株式会社ブリヂストン

【代理人】

【識別番号】 100086911

【弁理士】

【氏名又は名称】 重野 剛

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004787

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 色素増感型太陽電池用電解質及び色素増感型太陽電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ホスファゼン系重合体に、酸化還元性物質を担持させてなることを特徴とする色素増感型太陽電池用電解質。

【請求項 2】 請求項 1 において、該ホスファゼン系重合体は、一般式 (1) : $(R^1)_3P=N-X$ (但し、一般式 (1) において、 R^1 は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。X は、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、酸素、及びイオウからなる群から選ばれる元素の少なくとも 1 種を含む有機基を表す。) で表される鎖状ホスファゼン誘導体を重合してなることを特徴とする色素増感型太陽電池用電解質。

【請求項 3】 請求項 1 において、該ホスファゼン系重合体は、一般式 (2) : $(NPR^2)_n$ (但し、一般式 (2) において、 R^2 は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。n は、2 ~ 14 を表す。) で表される環状ホスファゼン誘導体を重合してなることを特徴とする色素増感型太陽電池用電解質。

【請求項 4】 請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項において、該ホスファゼン系重合体の分子量が 10 万以上であることを特徴とする色素増感型太陽電池用電解質。

【請求項 5】 請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項において、該ホスファゼン系重合体に酸化還元性物質の溶液を含浸し乾燥することにより酸化還元性物質を担持させてなることを特徴とする色素増感型太陽電池用電解質。

【請求項 6】 請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項において、該酸化還元性物質の担持量が該ホスファゼン系重合体に対して 5 ~ 50 重量%であることを特徴とする色素増感型太陽電池用電解質。

【請求項 7】 色素増感型半導体電極と、この色素増感型半導体電極に対向して設けられた対電極と、該色素増感型半導体電極と対電極との間に配置された固体状電解質とを有する色素増感型太陽電池において、該固体状電解質が請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の色素増感型太陽電池用電解質であることを特徴とする色素増感型太陽電池。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は色素増感型太陽電池用電解質及び色素増感型太陽電池に係り、特に色素増感型太陽電池に用いられる固体状電解質と、このような固体状電解質を備える色素増感型太陽電池に関する。

【0002】**【従来の技術】**

増感色素を吸着させた酸化物半導体を電極に用いて太陽電池を構成することは既に知られている。図1は、このような色素増感型太陽電池の一般的な構造を示す断面図である。図1に示す如く、ガラス基板等の基板1上に透明電極2が設けられ、この透明電極2上に分光増感色素を吸着させた金属酸化物半導体膜3が形成されている。この色素増感型半導体電極の透明電極2と対向して間隔をあけて対電極4が設置されており、そして側部が封止材5により封止され、色素増感型半導体電極と対電極4との間に電解質6が封入されている。色素吸着半導体膜3は、通常、色素を吸着させた酸化チタン薄膜よりなり、この酸化チタン薄膜に吸着されている色素が可視光によって励起され、発生した電子を酸化チタン微粒子に渡すことによって発電が行われる。

【0003】**【発明が解決しようとする課題】**

従来、色素増感型太陽電池の電解質は、一般に酸化還元性物質を溶媒に溶解してなる液状電解質であるため、封止部分からの液漏れ等の問題があり、このことが色素増感型太陽電池の耐久性、信頼性に影響を及ぼしていた。

【0004】

この問題を解決するために、従来、液状電解質を各種のポリマーに担持させて擬固体化することも提案されているが、色素増感型太陽電池の発電効率を損なうことのない、より安全性、耐久性に優れかつ安価な固体状電解質が望まれている。

【0005】

本発明は上記従来の実情に鑑みてなされたものであって、色素増感型太陽電池の発電効率、耐久性、安全性の向上に有効でしかも安価に製造可能な色素増感型太陽電池用固体状電解質及び色素増感型太陽電池を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明の色素増感型太陽電池用電解質は、ホスファゼン系重合体に、酸化還元性物質を担持させてなることを特徴とする。

【0007】

ホスファゼン系重合体に、酸化還元性物質を担持させることにより、電解質を擬固体化することができる。この電解質は、色素増感型太陽電池の発電効率に影響を及ぼすことなく、安全性、耐久性に優れ、かつ安価に提供される。

【0008】

本発明において、ホスファゼン系重合体は、一般式(1)： $(R^1)_3P=N-X$ （但し、一般式(1)において、 R^1 は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。Xは、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、酸素、イオウからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む有機基を表す。）で表される鎖状ホスファゼン誘導体、又は、一般式(2)： $(NPR^2)_n$ （但し、一般式(2)において、 R^2 は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。nは、2～14を表す。）で表される環状ホスファゼン誘導体を重合してなるものが好ましい。前記重合体の重量平均分子量としては、10万以上であることが好ましく、大きいほど好ましい。

【0009】

このようなホスファゼン系重合体に酸化還元性物質を担持させるには、このホスファゼン系重合体に酸化還元性物質の溶液を含浸し乾燥することにより酸化還元性物質を担持させることが好ましく、酸化還元性物質の担持量はホスファゼン系重合体に対して5～50重量%であることが好ましい。

【0010】

本発明の色素増感型太陽電池は、色素増感型半導体電極と、この色素増感型半導体電極に対向して設けられた対電極と、該色素増感型半導体電極と対電極との

間に配置された固体状電解質とを有する色素増感型太陽電池において、該固体状電解質が、このような本発明の電解質であるものであり、発電効率、耐久性、安全性に優れ、安価に提供される。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の色素増感型太陽電池用電解質及び色素増感型太陽電池の実施の形態を詳細に説明する。

【0012】

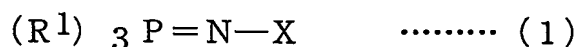
まず、本発明において、酸化還元性物質を担持するホスファゼン系重合体について説明する。

【0013】

本発明に係るホスファゼン系重合体は、ホスファゼン誘導体を数～数千重合してなるものである。

【0014】

このようなホスファゼン誘導体としては、例えば、下記一般式(1)で表される鎖状ホスファゼン誘導体(以下、「ホスファゼン誘導体(1)」と称す場合がある。)、又は、下記一般式(2)で表される環状ホスファゼン誘導体(以下、「ホスファゼン誘導体(2)」と称す場合がある。)が好適に挙げられる。



(但し、一般式(1)において、 R^1 は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。Xは、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、酸素、及びイオウからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む有機基を表す。)



(但し、一般式(2)において、 R^2 は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。nは、2～14を表す。)

【0015】

一般式(1)(2)における置換基 R^1 、 R^2 としては、一価の置換基又はハロゲン元素であれば特に制限はなく、一価の置換基としては、ヒドロキシ基、アルコキシ基、フェノキシ基、アルキル基、カルボキシ基、アシル基、アリール

基、アミノ基、アルキルチオ基等が挙げられる。これらの中でも、アルコキシ基、フェノキシ基、アミノ基が好ましい。また、ハロゲン元素としては、フッ素、塩素、臭素等が好適であり、これらの中でも塩素またはフッ素が好ましい。一般式(1)の R^1 または一般式(2)の R^2 は、総て同一の種類の置換基でも良く、それらのうちのいくつか異なる種類の置換基でも良い。

【0016】

R^1 、 R^2 のアルコキシ基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等や、二重結合を含むアリルオキシ基等、またはメトキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基等のアルコキシ置換アルコキシ基等が挙げられる。これらの中でも、エトキシ基、メトキシエトキシ基が好適である。これらの置換基中の水素元素は、前述のようにハロゲン元素で置換されていてもよい。さらにこれらの置換基中に、ヒドロキシル、メルカプタン、アミン、カルボキシル、エポキシ等の官能基が含まれていてもよい。このような官能基は、その部位が反応点となり重合反応や架橋反応が可能となり、高分子量のものや、三次元形状のものを得るのに都合がよい。

【0017】

また、 R^1 、 R^2 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられ、アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基等が挙げられ、アリアル基としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0018】

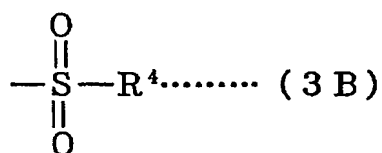
アミノ基としてはアミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、アジリジル基、ピロリジル基等が挙げられる。

【0019】

前記一般式(1)において、Xとしては、有害性、環境等への配慮の観点からは、炭素、ケイ素、窒素、リン、酸素、及び、イオウからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む有機基が好ましく、以下の一般式(3A)、(3B)で表される構造を有する有機基がより好ましい。

【0020】

【化 1】



【0021】

但し、一般式 (3A)、(3B) において、 R^3 、 R^4 は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。

【0022】

一般式 (3A)、(3B) において、 R^3 、 R^4 としては、一般式 (1) (2) における R^1 、 R^2 で述べたのと同様の一価の置換基又はハロゲン元素がいずれも好適に挙げられる。 R^3 は、同一有機基内において、それぞれ同一の種類でも良く、互いに異なる種類でも良い。また、互いに結合して環を形成していても良い。一般式 (3A) において、Zとしては、例えば、 CH_2 基、CHR (Rは、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基等を表す。以下同様。) 基、NR基のほか、酸素、硫黄、セレン、ホウ素、アルミニウム、スカンジウム、ガリウム、イットリウム、インジウム、ランタン、タリウム、炭素、ケイ素、チタン、スズ、ゲルマニウム、ジルコニウム、鉛、リン、バナジウム、ヒ素、ニオブ、アンチモン、タンタル、ビスマス、クロム、モリブデン、テルル、ポロニウム、タングステン、鉄、コバルト、ニッケル等の元素を含む基等が挙げられ、これらの中でもNR基、酸素、硫黄の元素を含むのが好ましい。

【0023】

一般式 (3A)、(3B) のうち、特に効果的に自己消火性ないし難燃性を付与し得る点で、一般式 (3A) で表されるようなリンを含む有機基が特に好ましい。また、一般式 (3B) で表されるようなイオウを含む有機基である場合には、小界面抵抗化の点で特に好ましい。

【0024】

前記一般式(2)において、 n としては特に制限はなく、2～14のいずれの混合物でもよいが、安定性、汎用性(原料入手の容易性)の点で $n=3$ がもっとも好ましい。

【0025】

ホスファゼン系重合体は前述のホスファゼン誘導体(1)または(2)をさまざまな方法で重合することにより得られる。一般にはホスファゼン誘導体(1)または(2)を200～400℃に加熱することにより調製することができる。このときに安息香酸等の有機物や塩化アルミニウム等の無機塩を触媒としてホスファゼン誘導体に対して0.01～10重量%加えると、より低温、短時間に重合体が調製できる。また熱以外にもプラズマやUV等を用いた重合も可能である。得られるホスファゼン系重合体の分子骨格は基本的に $-(N=PR_2)_n-$ の直鎖状構造を有しているものであるが、重合条件によっては、環状、三次元形状のものを得ることができる。

【0026】

またホスファゼン誘導体(1)または(2)のリン原子上の置換基を用いた分子間でのカップリング用いた反応によっても重合体の調製が可能である。この場合、ホスファゼン系重合体の分子骨格は基本的に直鎖、または環状構造を保持した重合体得られる。

【0027】

なお、本発明で用いるホスファゼン系重合体は、前述の重合方法を用いることにより、1種のホスファゼン誘導体のみを重合してなる重合体に限らず、2種以上のホスファゼン誘導体を共重合してなる共重合体にすることも可能である。ホスファゼン系重合体の特性を損なわない範囲で、ホスファゼン誘導体以外の成分を含有するものであっても良い。

【0028】

本発明で用いる、上記ホスファゼン誘導体を重合して得られるホスファゼン系重合体は、その分子量が10万以上であることが好ましい。ホスファゼン系重合体の分子量が10万未満では、強度が弱く、ゲルよりはむしろゾルに近い常態と

なることがある。

【0029】

ホスファゼン系重合体としては、分子構造中にハロゲン元素を含む置換基を有するものが好ましい。分子構造中に、ハロゲン元素を含む置換基を有するものであれば、前記ホスファゼン系重合体から誘導されるハロゲンガスによって、得られる電解質に自己消火性ないし難燃性を発現させることが可能となる。なお、置換基にハロゲン元素を含む化合物においてはハロゲンラジカルの発生が問題となることがあるが、ホスファゼン系重合体は、分子構造中のリン元素がハロゲンラジカルを捕捉し、安定なハロゲン化リンを形成するため、このような問題は発生しない。

【0030】

ハロゲン元素のホスファゼン系重合体における含有量としては、2～80重量%が好ましく、2～60重量%がより好ましく、2～50重量%が更に好ましい。この含有量が、2重量%未満では、ハロゲンを含有させることにより得られる効果が有効に得られないことがある。一方、80重量%を超えると、電解質として機能が低下することがある。この含有量が、2重量%未満では、ハロゲンを含有させることにより得られる効果が有効に得られないことがある。前記ハロゲン元素としては、フッ素、塩素、臭素等が好適であり、これらの中でも、特にフッ素が好ましい。

【0031】

本発明においては、このようにして得られるホスファゼン系重合体に、酸化還元性物質を担持させる。ホスファゼン系重合体への酸化還元性物質の担持は、例えば、酸化還元性物質の溶液中にこのホスファゼン系重合体を浸漬するなどして酸化還元性物質溶液を含浸させた後、乾燥する。

【0032】

酸化還元性物質としては、一般に電池や太陽電池などにおいて使用することができるものであれば特に限定されないが、 LiI 、 NaI 、 KI 、 CaI_2 などの金属ヨウ化物とヨウ素の組み合わせ、 LiBr 、 NaBr 、 KBr 、 CaBr_2 などの金属臭化物と臭素の組み合わせが好ましく、これらの中でも、金属ヨウ

化物とヨウ素の組み合わせが好ましい。

【0033】

溶液中の、これらの酸化還元性物質の濃度としては、0.01～1モル/Lの範囲が挙げられるが、特に0.05～0.5モル/Lが好ましい。

【0034】

また、溶媒としては、プロピレンカーボネートなどのカーボネート化合物、アセトニトリルなどのニトリル化合物、エタノールなどのアルコール類、その他、水や非プロトン極性物質などが挙げられるが、これらの中でも、カーボネート化合物やニトリル化合物が好ましい。

【0035】

このような酸化還元性物質溶液にホスファゼン系重合体を浸漬する場合、浸漬時間は5時間程度必要であるが、浸漬温度を高く設定すれば、酸化還元性物質溶液が活性化されて浸透速度が速くなり、電解質の作製時間が短縮できるので好ましい。この浸漬温度は、ラジカル反応が起こらない程度に抑える必要があり、具体的には35～65℃程度である。

【0036】

含浸後の乾燥は室温で0.5～1時間程度行うことが好ましい。

【0037】

このようにして得られる本発明の色素増感型太陽電池用電解質は、ホスファゼン系重合体に対する酸化還元性物質の担持量が少な過ぎると、電解質として機能に劣るものとなることから、ホスファゼン系重合体に対する酸化還元性物質担持量で5重量%以上であることが好ましい。この担持量が過度に多いと担持させた酸化還元物質が、ホスファゼン系重合体中からブリードしたり、ホスファゼン系重合体の強度が弱くなったり、劣化するなどのために電池組み立て時の取り扱いに支障が出るなどの懸念があるため、ホスファゼン系重合体に対する酸化還元性物質の担持量は、通常10～30重量%であることが好ましい。

【0038】

本発明の色素増感型太陽電池は、電解質としてこのような本発明の色素増感型太陽電池用電解質を用いたものであるが、電解質以外の他の構成は、図1に示す

ような従来の色素増感型太陽電池と同様の構成とされる。

【0039】

色素増感型太陽電池の基板1としては、通常ガラス板であり、通常珪酸塩ガラスであるが、可視光線の透過性を確保できる限り、種々のプラスチック基板等を使用することができる。基板の厚さは、0.1～10mmが一般的であり、0.3～5mmが好ましい。ガラス板は、化学的に或いは熱的に強化させたものが好ましい。

【0040】

透明電極2としては、 In_2O_3 や SnO_2 の導電性金属酸化物薄膜を形成したもののや金属等の導電性材料からなる基板が用いられる。導電性金属酸化物の好ましい例としては、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO)、 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 、 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Al}$ 、 $\text{ZnO}:\text{F}$ 、 CdSnO_4 を挙げることができる。

【0041】

分光増感色素を吸着させた金属酸化物半導体膜3の金属酸化物半導体としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化アンチモン、酸化ニオブ、酸化タングステン、酸化インジウム、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、硫化カドミウムなどの公知の半導体の1種又は2種以上を用いることができる。特に、安定性、安全性の点から酸化チタンが好ましい。酸化チタンとしてはアナタース型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、無定形酸化チタン、メタチタン酸、オルソチタン酸などの各種の酸化チタン或いは水酸化チタン、含水酸化チタンが含まれるが、特に本発明ではアナタース型酸化チタンが好ましい。また金属酸化物半導体膜は微細な結晶構造を有することが好ましい。また多孔質膜であることも好ましい。金属酸化物半導体の膜厚は、10nm以上であることが一般的であり、100～1000nmが好ましい。

【0042】

酸化物半導体膜に吸着させる有機色素（分光増感色素）は、可視光領域及び／又は赤外光領域に吸収を持つものであり、種々の金属錯体や有機色素の1種又は2種以上を用いることができる。分光増感色素の分子中にカルボキシル基、ヒドロキシアシル基、ヒドロキシル基、スルホン基、カルボキシアシル基の官能

基を有するものが半導体への吸着が速いため、好ましい。また、分光増感の効果や耐久性に優れているため、金属錯体が好ましい。金属錯体としては、銅フタロシアニン、チタニルフタロシアニンなどの金属フタロシアニン、クロロフィル、ヘミン、特開平1-220380号公報、特表平5-504023号公報に記載のルテニウム、オスミウム、鉄、亜鉛の錯体を用いることができる。有機色素としては、メタルフリーフタロシアニン、シアニン系色素、メロシアニン系色素、キサンテン系色素、トリフェニルメタン色素を用いることができる。シアニン系色素としては、具体的には、NK1194、NK3422（いずれも日本感光色素研究所（株）製）が挙げられる。メロシアニン系色素としては、具体的には、NK2426、NK2501（いずれも日本感光色素研究所（株）製）が挙げられる。キサンテン系色素としては、具体的には、ウラニン、エオシン、ローズベンガル、ローダミンB、ジブロムフルオレセインが挙げられる。トリフェニルメタン色素としては、具体的には、マラカイトグリーン、クリスタルバイオレットが挙げられる。

【0043】

有機色素（分光増感色素）を半導体膜に吸着させるこのためには、有機色素を有機溶媒に溶解させて形成した有機色素溶液中に、常温又は加熱下に酸化物半導体膜を基板とともに浸漬すれば良い。前記の溶液の溶媒としては、使用する分光増感色素を溶解するものであれば良く、具体的には、水、アルコール、トルエン、ジメチルホルムアミドを用いることができる。

【0044】

色素増感型半導体電極は、基板1上に、透明電極（透明性導電膜）2をコートし、その上に光電変換材料用半導体膜を形成し、上述のように色素を吸着して形成される。この色素増感型半導体電極に対電極4として別の透明性導電膜をコートしたガラス板などの基板を封止材5により接合させ、これらの電極間に本発明の電解質6を封入して本発明の太陽電池とすることができる。

【0045】

この電解質の厚さは、色素増感型太陽電池の仕様によって異なるが、通常の場合、0.01～0.3mm程度である。

【0046】

また、対電極4としては、導電性を有するものであれば良く、任意の導電性材料が用いられるが、電解質の I_3^- イオン等の酸化型のレドックスイオンの還元反応を十分な速さで行わせる触媒能を持ったものの使用が好ましい。このようなものとしては、白金電極、導電材料表面に白金めっきや白金蒸着を施したもの、ロジウム金属、ルテニウム金属、酸化ルテニウム、カーボン、コバルト、ニッケル、クロム等が挙げられる。

【0047】

本発明の色素増感型太陽電池は、前記色素増感型半導体電極、電解質及び対電極をケース内に収納して封止するが、それら全体を樹脂封止しても良い。この場合、その色素増感型半導体電極には光があたる構造とする。このような構造の電池では、その色素増感型半導体電極に太陽光又は太陽光と同等な可視光を当てると、色素増感型半導体電極とその対電極との間に電位差が生じ、両極間に電流が流れるようになる。

【0048】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例により限定されるものではない。

【0049】

実施例1

[電解質の製造]

前記一般式(1)において、 $R^1 = C_1$ 、一般式(3A)において $R^3 = OC_2H_5$ 、 $Z = O$ であるホスファゼン誘導体と、そのホスファゼン誘導体に対して50%のp-フェニレンジアミンをオートクレーブ中で250℃、8時間加熱し、ゴム状のホスファゼン系重合体を得た。この重合体はトルエン溶媒を用いてソックスレー抽出を6時間行い、未反応物および不純物を取り除いた。なお、重合体のテトラヒドロフラン可溶分の分子量測定を行った結果、数平均分子量14万であった。得られたホスファゼン系重合体を80℃で6時間真空乾燥した後、5mm×5mm×0.2mmに裁断し、下記の酸化還元性物質溶液に30℃で5

時間浸漬することにより、酸化還元性物質溶液を含浸させ本発明の色素増感型太陽電池用電解質を得た。その後、使用前に大気中で乾燥させることにより低沸点溶媒（アセトニトリル等）を蒸発させ、ホスファゼン系重合体の表面に粘着性が残っている状態で下記の電極間に入れた。

【0050】

[酸化還元性物質溶液]

溶媒：アセトニトリル：1 L

酸化還元性物質

ヨウ化リチウム：0.2 モル

1, 2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド：0.2 モル

ヨウ素：0.1 モル

t-ブチルピリジン：0.4 モル

【0051】

なお、ホスファゼン系重合体に対する酸化還元性物質の担持量は18重量%であった。

【0052】

[色素増感型太陽電池の製造]

2.5×3 cmのガラス基板（厚さ：2 mm）上に、厚さ3000 ÅのITO膜を形成し、この上に厚さ10 μm、面積5 mm²の酸化チタン膜を形成した。

【0053】

分光増感色素として、シス-ジ（チオシアナト）-ビス（2, 2'-ビピリジル-4-ジカルボキシレート-4'-テトラブチルアンモニウムカルボキシレート）ルテニウム（II）をエタノール液に3×10⁻⁴ モル/Lで溶解した液に上記酸化チタン膜を形成した基板を入れ、室温で18時間浸漬して、色素増感型半導体電極を得た。分光増感色素の吸着量は、酸化チタン膜の比表面積1 cm²あたり10 μgであった。

【0054】

この色素増感型半導体電極に、対電極として、フッ素をドーピングした酸化スズをコートし、さらにその上に白金を担持した透明導電性ガラス板を用い、2つの電

極の間に上記の電解質を入れ、この側面を樹脂で封止した後、リード線を取付けて、本発明の色素増感型太陽電池を作製した。

【0055】

得られた色素増感型太陽電池に、ソーラーシュミレーターで 100 W/m^2 の強度の光を照射したところ、 V_{oc} （開回路状態の電圧）は 0.70 V であり、 J_{sc} （回路を短絡したとき流れる電流の密度）は 8.8 mA/cm^2 であり、 FF （曲線因子）は 0.65 であり、 η （変換効率）は 4.0% であった。この結果から、色素増感型太陽電池として有用であることが確認された。

【0056】

[自己消化性、難燃性、不燃性評価]

本発明の色素増感型太陽電池用電解質について、UL（アンダーライティングラボラトリー）規格のUL94HB法をアレンジした方法を用い、大気環境下において着火した炎の燃焼挙動を測定・評価した。具体的にはUL試験基準に基づき、本発明である色素増感型太陽電池用電解質を下記に示すように評価を行った。

【0057】

（不燃性の評価）

試験炎が試験片に着火しなかった（燃焼長： 0 mm ）場合を不燃性と評価した。

（難燃性の評価）

着火した試験片が、装置の 25 mm ラインまで到達せず、かつ網からの落下物にも着火が認められなかった場合を難燃性と評価した。

（自己消化性の評価）

着火した試験片が、装置の $25\sim 100\text{ mm}$ ラインの間で消化し、かつ網からの落下物にも着火が認められなかった場合を自己消化性と評価した。

（燃焼性の評価）

着火した炎が、 100 mm ラインを超えた場合を燃焼性と評価した。

【0058】

上記評価の結果、難燃性であることが確認された。一方、ホスファゼン誘導体を用いず、電解液のみの太陽電池を作製し、同様のテストを行ったところ燃焼性

を示した。

【0059】

実施例 2

[電解質の製造]

前記一般式 (2) において、 $n=3$ でありその誘導体の 6 つの R^2 のうち 3 つが $-OC_2H_5$ であり、3 つが $-NH_2$ であるホスファゼン誘導体をオートクレーブ中に塩化アルミニウム (ホスファゼン誘導体に対し) 0.5% と 2,2,3,3-テトラフルオロ-1,4-ブタンジオールを 20% 加え、 $300^\circ C$ 、20 時間加熱することによりゴム状のホスファゼン系重合体を得た。この重合体はテトラヒドロフラン溶媒に不溶であった。テトラヒドロフラン溶媒を用いてソックスレー抽出を 6 時間行い、重合体中の未反応物および不純物を取り除いた。得られたホスファゼン系重合体を $80^\circ C$ で 6 時間真空乾燥した後、実施例 1 と同様な操作を行い色素増感型太陽電池用電解質を得、また、同様にして、酸化還元性物質溶液、色素増感型太陽電池の製造を行った。

【0060】

得られた色素増感型太陽電池に、ソーラーシュミレーターで $100 W/m^2$ の強度の光を照射したところ、 V_{oc} (開回路状態の電圧) は $0.68 V$ であり、 J_{sc} (回路を短絡したとき流れる電流の密度) は $9.1 mA/cm^2$ であり、 FF (曲線因子) は 0.68 であり、 η (変換効率) は 4.2% であった。この結果から、色素増感型太陽電池として有用であることが確認された。

【0061】

[不燃性評価]

実施例 1 と同じ方法で評価し難燃であることが確認された。

【0062】

実施例 3

[電解質の製造]

前記一般式 (2) において、 $n=3$ でありその誘導体の 6 つの R^2 のうち 3 つが $-OCH_2CH_2O(O)C-CH=CH_2$ 、他の 3 つが F であるホスファゼン誘導体に過酸化ベンゾイルを 1% 添加し、 $220^\circ C$ で 8 時間加熱することにより

、樹脂状の重合体を製造した。この重合体はテトラヒドロフラン溶媒に不溶であった。得られたホスファゼン系重合体をそのまま実施例 1 と同様な操作を行い色素増感型太陽電池用電解質を得た。また、同様にして、酸化還元性物質溶液、色素増感型太陽電池の製造を行った。

【0063】

得られた色素増感型太陽電池に、ソーラーシミュレーターで 100 W/m^2 の強度の光を照射したところ、 V_{oc} （開回路状態の電圧）は 0.71 V であり、 J_{sc} （回路を短絡したとき流れる電流の密度）は 8.9 mA/cm^2 であり、 FF （曲線因子）は 0.65 であり、 η （変換効率）は 4.1% であった。この結果から、色素増感型太陽電池として有用であることが確認された。

【0064】

[不燃性評価]

実施例 1 と同じ方法で評価し自己消化性であることが確認された。

【0065】

【発明の効果】

以上詳述した通り、本発明によれば色素増感型太陽電池の発電効率、耐久性、安全性の向上に有効でしかも安価に製造可能な色素増感型太陽電池用固体状電解質及び色素増感型太陽電池が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

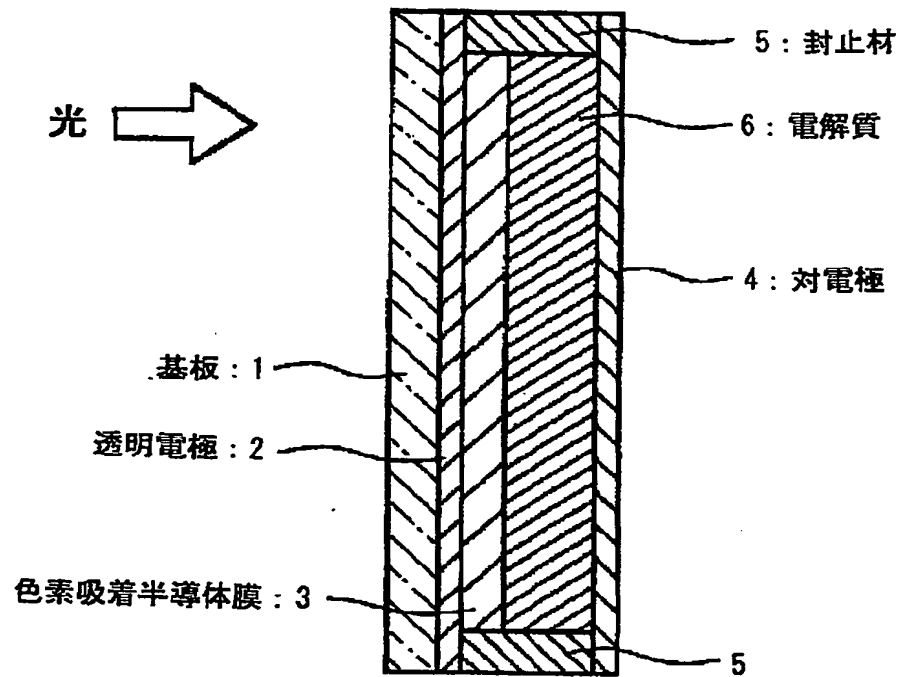
色素増感型太陽電池の一般的な構造を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 透明電極
- 3 色素吸着半導体膜
- 4 対電極
- 5 封止材
- 6 電解質

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 色素増感型太陽電池の発電効率、耐久性、安全性の向上に有効でしかも安価に製造可能な色素増感型太陽電池用固体状電解質及び色素増感型太陽電池を提供する。

【解決手段】 ホスファゼン誘導体を重合してなるホスファゼン系重合体に、酸化還元性物質を担持させてなる色素増感型太陽電池用電解質。色素増感型半導体電極 2, 3 と、この電極に対向して設けられた対電極 4 との間に、この電解質 6 を有する色素増感型太陽電池。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-361069
受付番号	50201884847
書類名	特許願
担当官	第八担当上席 0097
作成日	平成14年12月13日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年12月12日

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 6 1 0 6 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 7 8]

1. 変 更 年 月 日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変 更 理 由]

新 規 登 録

住 所

東 京 都 中 央 区 京 橋 1 丁 目 1 0 番 1 号

氏 名

株 式 会 社 プ リ デ ス ト ン